

<p>2000-388619/34 A97 D25 E19 (A26) HENK 1998.11.20 HENKEL KGAA *DE 19853720-A1 1998.11.20 1998-1053720(+1998DE-1053720) (2000.05.25) C11D 1/83 Aqueous cleaners for hard surfaces, e.g. floors in public areas, contain surfactant, including anionic surfactant, and diquatary polysiloxane to reduce drying time C2000-118178 Addnl. Data: MEINE G, DITZE A, HAMACHER R, MUELLER F, HALFMANN M</p>	<p>A(6-AE, 12-W12B) D(11-A1B, 11-A1F, 11-A3A1, 11-A3B, 11-A7, 11-B3, 11-B11, 11-D1B) E(10-A9A, 10-A9B4, 10-A9B5, 10-C4E)</p> <p>The products are cleaners for hard surfaces (claimed), e.g. stone, ceramic or plastics floors, especially in kitchens and bathrooms and in public buildings.</p> <p>ADVANTAGE The usual drying time for hard floors cleaned with all-purpose cleaners is usually up to 15 minutes, which causes particular problems in areas with permanent public access. Addition of (I) reduces the drying time (claimed).</p> <p>EXAMPLE Standard cleaner (A) contained 2 wt.% 12-18 C fatty alcohol + 1.2 propylene oxide + 6.4 ethylene oxide (EO)-ether, 1 wt.% 12-14 C fatty alcohol + 2 EO-sulfate, sodium salt, 12-18 C cocoic acid, 5 wt.% 8-10 C alkyl-1,5-glucoside, 0.42 wt.% sodium hydrogen carbonate, 2.2 wt.% sodium hydroxide, 1.87 wt.% sodium gluconate, 0.05 wt.% polyethylene glycol (Polyox SWR 205 RTM; molecular weight 600000), 1.1 wt.% perfume and water to 100 wt.%. Control (B) also</p>
<p>NOVELTY Aqueous cleaners for hard surfaces, which contain surfactant and diquatary polysiloxane (I), contain \leq 1 wt.% anionic surfactant with respect to total surfactant and (I).</p> <p>DETAILED DESCRIPTION INDEPENDENT CLAIMS are also included for: (a) the use of (I) in the liquid cleaner for shortening the drying time of the treated surface; (b) a method of shortening the drying time of the treated surface by treatment with the cleaner in concentrated or diluted form.</p> <p>USE</p>	<p> DE 19853720-A+</p>

<p>contained 1 wt.% Tegopren 5863 (RTM; copolymer of polymethylsiloxane with ethylene oxide/propylene oxide segments). Sample (C) contained 1 wt.% Tegopren 6922 (RTM; diquatary poly(dimethylsiloxane) of formula</p> <p>All samples had pH 10. If a PVC floor (10 m²) was wiped with professional cleaning equipment using a solution of 30 ml cleaner in 5 l water (hardness 17°d) at 40°C, the time taken for 90% of the area to dry was (A, B) 7, (C) 4.5 minutes. The cleaning power was (A) 101, (C) 100%. (C) formed less foam than (A) (2 cm, compared with 3 cm). The clearing point of the cleaners was (A) 6.5, (C) -4°C.</p> <p>TECHNOLOGY FOCUS Inorganic Chemistry - Preferred Builders: Suitable builders include alkali metal (bi)carbonates, alkali(ne earth) hydroxides and ammonia. Organic Chemistry - Preferred Composition: The cleaners may also contain nonionic surfactant(s) and/or builder(s). Preferred Surfactants: The anionic surfactant consists of 8-18 C alkylsulfate, 8-18 C alkyl ether sulfate, 8-18 C alkylbenzenesulfonate, 8-18 C alkanesulfonate, soap or mixtures of these. The nonionic surfactant consists of 8-18 C alkyl alcohol polyglycol ether, alkyl polyglycoside or mixtures of these. Preferred Builders: Suitable builders include alkali metal gluconates, citrates and nitrilotriacetates</p>	<p>and amines, especially mono- and triethanolamine. Polymers - Preferred Polysiloxanes: The diquatary polysiloxanes (I) are of formula (IA).</p> $\left[\text{Z}-\underset{\text{R}''}{\overset{\text{R}'}{\text{Si}}}-\text{O}-\underset{\text{R}''}{\overset{\text{R}'}{\text{Si}}}-\text{O}-\underset{\text{R}''}{\overset{\text{R}'}{\text{Si}}}-\text{M}-\text{Z} \right]^{2+} \cdot 2\text{X}^- \quad (\text{IA})$ <p>Z = a quaternary nitrogen center, especially of formula (IIA), (IB) or (IIC);</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \\ \text{---N}^+-\text{R}^2 \\ \\ \text{R}^3 \end{array} \quad (\text{IIA})$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ \\ \text{---N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_x-\text{R}^6-\text{C(=O)-R}^7 \\ \\ \text{R}^5 \end{array} \quad (\text{IIB})$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{R}^9 \quad \text{R}^{10} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---N}^+ \\ \\ \text{---} \end{array} \quad (\text{IIC})$ </div> </div> <p> DE 19853720-A+/1</p>
---	--

<p>2000-388619/34</p> <p>$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^7, \text{R}^9, \text{R}^{10} = 1\text{-}22 \text{ C alkyl or } 2\text{-}22 \text{ C alkylene, with or without OH group(s) or } -\text{CH}_2\text{-aryl; especially}$</p> <p>$\text{R}^1, \text{R}^2 \text{ and/or } \text{R}^3 = \text{a group with } \leq 10 \text{ C; or}$ $\text{R}^1, \text{R}^2 \text{ or } \text{R}^3 = \text{benzyl; more especially}$ $\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{methyl; and}$ $\text{R}^2 = 6\text{-}22 \text{ C alkyl or alkylene, particularly stearyl;}$ $\text{R}^6 = -\text{O- or } -\text{N(R}^8\text{)-;}$ $\text{R}^8 = 1\text{-}4 \text{ C (hydroxy)alkyl or hydrogen;}$ $\text{R}^7, \text{R} = 1\text{-}4 \text{ carbon (C) alkyl or aryl, especially methyl;}$ $\text{M} = \text{a divalent hydrocarbon group with } \leq 4 \text{ C, which preferably has } \leq 1 \text{ hydroxyl (OH) group and/or can have oxygen atoms and/or } -\text{C(O)-, } -\text{C(O)- or } -\text{C(O)N- groups in the chain, especially } \text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{O(CH}_2\text{)}_3\text{;}$ $n = 1\text{-}201, \text{ especially } 1\text{-}100, \text{ more especially } 10, 30 \text{ or } 50;$ $\text{X}^- = \text{an (in)organic anion, especially an acetate ion.}$ (9pp0016DwgNo.0/0)</p>	<p> DE 19853720-A/2</p>
---	-------------------------



⑳ Aktenzeichen: 198 53 720.4
㉑ Anmeldetag: 20. 11. 1998
㉒ Offenlegungstag: 25. 5. 2000

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Meine, Georg, Dr., 40822 Mettmann, DE; Ditze,
Alexander, Dr., 40599 Düsseldorf, DE; Hamacher,
Rosemarie, 40589 Düsseldorf, DE; Müller, Felix, Dr.,
42555 Velbert, DE; Halfmann, Manfred, 45309
Essen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Allzweckreiniger mit diquaternärem-Polysiloxan

⑤⑦ Wäßrige Reinigungsmittel für harte Oberflächen, die nach der Anwendung schneller abtrocknen, enthalten Tensid und diquaternäres Polysiloxan, wobei der Gehalt an anionischem Tensid, bezogen auf die Gesamtmenge an Tensid und diquaternärem Poly(dimethylsiloxan), mindestens 1 Gew.-% beträgt. Diquaternäre Polysiloxane eignen sich zur Verwendung in einem flüssigen Reinigungsmittel für harte Oberflächen zur Verkürzung der Trocknungszeit der mit dem Reinigungsmittel behandelten Oberfläche. In einem Verfahren zur Verkürzung der Trocknungszeit einer mit einem flüssigen Reinigungsmittel behandelten harten Oberfläche enthält das Reinigungsmittel diquaternäres Polysiloxan.

Die Erfindung betrifft wäßrige flüssige tensidhaltige Reinigungsmittel für harte Oberflächen mit diquaternärem Polysiloxan.

- 5 Universell verwendbare Reinigungsmittel für alle harten, naß oder feucht abwischbaren Oberflächen im Haushalt und Gewerbe sind als sogenannte Allzweckreiniger bekannt und stellen überwiegend neutral bis schwach alkalische wäßrige Flüssigprodukte dar, die 1 bis 30 Gew.-% Tenside, 0 bis 5 Gew.-% Builder (z. B. Citrate, Gluconate, Soda, Polycarboxylate) 0 bis 10 Gew.-% Hydrotrope (z. B. Alkohole, Harnstoff), 0 bis 10 Gew.-% wasserlösliche Lösungsmittel (z. B. Alkohole, Glykolether) sowie wahlweise u. a. Hautschutzmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten. Die Verwendung erfolgt
10 meist als ca. 1%ige Lösung in Wasser, zur lokalen Fleckentfernung auch unverdünnt. Daneben sind gebrauchsfertige Allzweckreiniger als sogenannte Sprühreiniger im Handel.

- Allzweckreiniger werden sehr häufig zum Säubern von harten Bodenbelägen wie Stein, Keramik oder Kunststoff, in privaten Haushalten insbesondere im Küchen- und Badbereich, eingesetzt. Zweckmäßigerweise erfolgt die Reinigung bevorzugt in Eingangsrichtung, d. h. der Anwender arbeitet einem entfernten Ende des Raumes zum Eingang hin, da der
15 frisch gewischte Boden im Regelfall bis zu ca. 15 Minuten naß und nicht ohne Verfleckung begehbar ist. Insbesondere im Bereich gewerblicher Gebäudereinigung stellt dies ein Problem dar, da die frisch gereinigten Bodenflächen durch den während des Reinigungsvorgangs üblicherweise andauernden Publikumsverkehr oft unmittelbar wieder angeschmutzt werden, wobei diese erneute Anschmutzung um so länger möglich ist, je langsamer der Reiniger bzw. dessen wäßrige Lösung auf der Bodenfläche trocknet.

- 20 Aus der WO 96/26260 A1 (Unilever N. V.) sind wäßrige Reinigungsmittel für harte Oberflächen bekannt, die eine Tensidmischung mit, bezogen auf die Gesamtmenge an Tensid, (a) mindestens 65 Gew.-% nichtionisches Tensid, (b) weniger als 1 Gew.-% anionisches Tensid und (c) 0,1 bis 35 Gew.-% diquaternäres Poly(dimethylsiloxan) enthalten und die Oberflächen hydrophobieren sowie mit einem Schutzfilm versehen. Die Mittel sind vorzugsweise frei von anionischem Tensid, da es die Wirksamkeit der Mittel herabsetzt.

- 25 Aus der DE 37 19 086 C1 (Th. Goldschmidt AG) und EP 0 294 642 B1 (Th. Goldschmidt AG) sind diquaternäre Polysiloxane, insbesondere diquaternäre Poly(dimethylsiloxane), und ihre Herstellung sowie ihre Verwendung in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere zur Haarpflege, bekannt.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Mittel zur Reinigung harter Oberflächen bzw. Reinigungsverfahren bereitzustellen, die sich durch ein gegenüber herkömmlichen Mitteln bzw. Verfahren schnelleres Trocknen der nach der Behandlung feuchten harten Oberflächen auszeichnen, bzw. einen hierzu verwendbaren Wirkstoff zu identifizieren.
30

Überraschend wurde nun gefunden, daß diese Aufgaben durch den Einsatz von diquaternären Polysiloxanen gelöst werden, während andere Polysiloxanderivate wie beispielsweise Polyethersiloxane dies nicht oder nur unzureichend vermögen.

- Gegenstand der Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform ein wäßriges Reinigungsmittel für harte Oberflächen, enthaltend Tensid und diquaternäres Polysiloxan, das, bezogen auf die Gesamtmenge an Tensid und diquaternärem Polysiloxan, mindestens 1 Gew.-% anionisches Tensid enthält.
35

Gegenstand der Erfindung in einer zweiten Ausführungsform ist die Verwendung von diquaternärem Polysiloxan in einem flüssigen Reinigungsmittel für harte Oberflächen zur Verkürzung der Trocknungszeit der mit dem Reinigungsmittel behandelten Oberfläche.

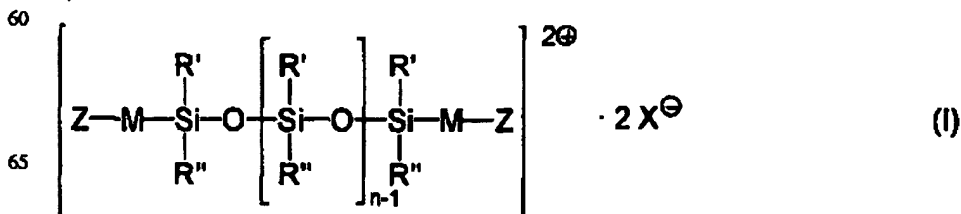
- 40 Gegenstand der Erfindung in einer dritten Ausführungsform ist ein Verfahren zur Verkürzung der Trocknungszeit einer mit einem flüssigen Reinigungsmittel behandelten harten Oberfläche, wobei die Oberfläche mit einem diquaternären Polysiloxan enthaltenden flüssigen Reinigungsmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelt wird.

- Die Erfindung zeichnet sich insbesondere durch eine erhebliche Verkürzung der Trocknungszeit gegenüber vergleichbaren Mitteln bzw. Verfahren ohne den Einsatz diquaternären Polysiloxans aus. Neben diesem erfindungsgemäßen Primäreffekt entfaltet das diquaternäre Polysiloxans erwartungsgemäß die den Siliconen eigene schaumdämpfende Wirkung. Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Mittel darüber hinaus ein durch das diquaternäre Polysiloxan nicht nur unbeeinträchtigtes, sondern zumeist sogar gesteigertes Reinigungsvermögen sowie eine durchweg erhöhte Kältestabilität.
45

- Unter Trocknungszeit wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre im allgemeinen die wortsinngemäße Bedeutung verstanden, also die Zeit, die verstreicht, bis eine mit einem flüssigen Reinigungsmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelte harte Oberfläche getrocknet ist, im besonderen aber die Zeit, die verstreicht, bis 90% einer mit einem flüssigen Reinigungsmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelten Oberfläche getrocknet ist.
50

- Diquaternäre Polysiloxane im Sinne der Erfindung sind Polyorganosiloxane (= Silicone) mit zwei quaternisierten organischen Ammonium-Gruppen, d. h. zwei quartären Stickstoff-Atomen, die jeweils vier organische Reste tragen und über jeweils einen dieser vier Reste an ein Silicium-Atom des Polyorganosiloxans gebunden sind. Erfindungsgemäß werden diquaternäre Polysiloxane einzeln oder als Mischungen verschiedener diquaternärer Polysiloxane in dem Mittel oder Verfahren eingesetzt bzw. verwendet.
55

Bei den erfindungsgemäßen diquaternären Polysiloxanen handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel I,



in der Z ein quaterniertes Stickstoffzentrum,

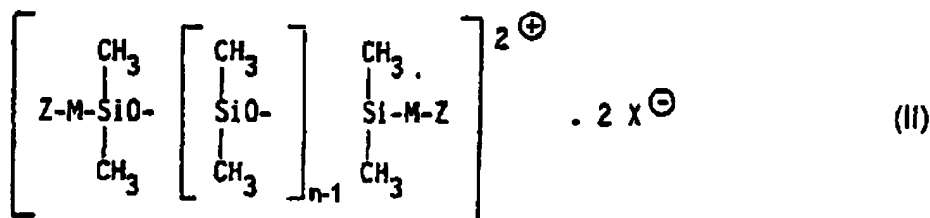
R' und R'' unabhängig voneinander einen C₁₋₄-Alkylrest oder einen Arylrest,

M einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, der vorzugsweise mindestens eine Hydroxygruppe aufweist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome und/oder Gruppen des Typs -C(O)-, -C(O)O- oder -C(O)N- unterbrochen sein kann,

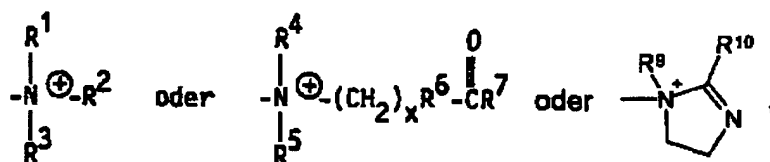
n eine Zahl von 1 bis 201 und

X⁻ ein anorganisches oder organisches Anion repräsentiert, wie sie beispielsweise in der DE 37 19 086 C1 und EP 0 294 642 B1 beschrieben sind.

Besonders bevorzugte diquaternäre Polysiloxane sind die diquaternären Poly(dimethylsiloxane) der Formel II,



in der Z den Rest



R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁹, R¹⁰ unabhängig voneinander C₁₋₂₂-Alkyl- oder C₂₋₂₂-Alkylreste ohne oder mit einer oder mehreren Hydroxygruppen oder Reste -CH₂-Aryl, wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste R¹, R², R³ wenigstens 10 Kohlenstoffatome aufweist oder einer der Reste R¹, R², R³ ein Benzylrest ist,

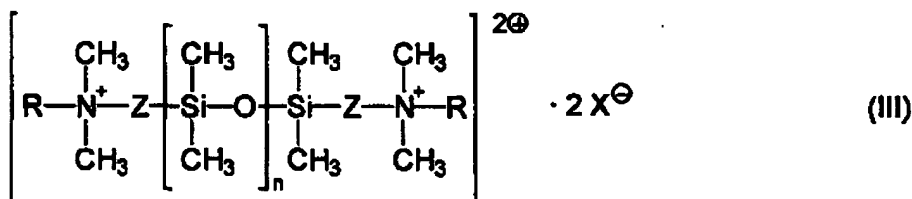
R⁶ ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe -N(R⁸), wobei R⁸ für einen C₁₋₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest oder Wasserstoff steht,

M einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, der vorzugsweise mindestens eine Hydroxygruppe aufweist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome und/oder Gruppen des Typs -C(O)-, -C(O)O- oder -C(O)N- unterbrochen sein kann,

n eine Zahl von 1 bis 201 und

X⁻ ein anorganisches oder organisches Anion repräsentiert.

Es sind dies insbesondere diquaternäre Poly(dimethylsiloxane) der Formel III,



in der R einen C₆₋₂₂-Alkyl- oder -Alkylrest, insbesondere einen Stearylrest,

M einen Spacer der Formel CH₂CH(OH)CH₂O(CH₂)₃, wobei die Konnektivität N⁺-M-Si des Spacers N⁺-CH₂CH(OH)CH₂O(CH₂)₃-Si entspricht,

n eine Zahl von 1 bis 100, insbesondere 10, 30 oder 50, und

X⁻ ein anorganisches oder organisches Anion, vorzugsweise ein Acetation, repräsentiert.

Beispiele erfindungsgemäß geeigneter Anionen sind neben Acetationen auch Chloridionen, Bromidionen, Hydrogensulfationen und Sulfationen.

Die erfindungsgemäß besonders bevorzugten diquaternären Poly(dimethylsiloxane) der Formel III mit Stearylresten R, Acetationen X⁻ und Werten für n von 10, 30 bzw. 50 sind als Tegopren® 6920, Tegopren® 6922 bzw. Tegopren® 6924 von der Fa. Th. Goldschmidt AG erhältlich.

Weitere Beispiele erfindungsgemäß geeigneter diquaternärer Polysiloxane der Formeln I bis III sind der DE 37 19 086 C1 und EP 0 294 642 B1 zu entnehmen.

Der Gehalt an einem oder mehreren diquaternären Polysiloxanen in dem erfindungsgemäßen Mittel beträgt 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% und äußerst bevorzugt 0,15 bis 2,5 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Tensidkomponente anionische, nichtionische, amphotere oder kationische Tenside bzw. Tensidgemische aus einer, mehreren oder allen diesen Tensidklassen enthalten. Die Mittel enthalten Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0,01 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 12 Gew.-%.

Geeignete Aniontenside sind die bevorzugten C₈-C₁₈-Alkylsulfate, C₈-C₁₈-Alkylethersulfate, d. h. die Sulfatierungsprodukte der Alkoholether der Formel IV, z. B. C₁₂-C₁₄-Pettalkoholdiethylenglykoethersulfat als Natriumsalz, und/oder C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate, aber auch C₈-C₁₈-Alkansulfonate, C₈-C₁₈-α-Olefinsulfonate, sulfonierte C₈-C₁₈-Fettsäuren.

ren, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat, C_8 - C_{22} -Carbonsäureamidethersulfate, Sulfonbernsteinsäuremono- und -di- C_1 - C_{12} -Alkylester, C_8 - C_{18} -Alkylpolyglykolethercarboxylate, C_8 - C_{18} -N-Acyltauride, Ca- C_{18} -N-Sarkosinate und C_8 - C_{18} -Alkylisethionate bzw. deren Mischungen. Sie werden in Form ihrer Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalze, wie auch Ammonium- und Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalze

sowie im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierende Säure, z. B. Dodecylbenzolsulfonsäure, eingesetzt. Wegen ihrer schaumdämpfenden Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Mittel auch Seifen, d. h. Alkali- oder Ammoniumsalze gesättigter oder ungesättigter C_6 - C_{22} -Fettsäuren, enthalten, die auch in Form ihrer korrespondierenden Fettsäuren, beispielsweise C_{12} - C_{18} -Kokosfettsäure, eingesetzt werden können. Die Seifen können in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, in den Mitteln enthalten sein.

Insgesamt enthalten die Mittel anionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von üblicherweise 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%.

Hierbei beträgt der Anteil der anionischen Tenside an der Gesamtmenge von Tensid und diquaternärem Polysiloxan mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 90 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-%, äußerst bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%.

Geeignete Niotenside sind beispielsweise C_8 - C_{18} -Alkylalkoholpolyglykolether, Alkylpolyglykoside sowie stickstoffhaltige Tenside bzw. Mischungen davon, insbesondere der ersten beiden. Die Mittel enthalten nichtionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 14 Gew.-%, äußerst bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%.

C_8 - C_{18} -Alkylalkoholpolypropylen glykol/polyethylenglykolether stellen bevorzugte bekannte nichtionische Tenside dar. Sie können durch die Formel IV, $R^{11}O-(CH_2CH(CH_3)O)_p(CH_2CH_2O)_e-H$, beschrieben werden, in der R^{11} für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, p für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und e für Zahlen von 1 bis 20 steht.

Die C_8 - C_{18} -Alkylalkoholpolyglykolether der Formel IV kann man durch Anlagerung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid an Alkylalkohole, vorzugsweise an Fettalkohole, erhalten. Typische Beispiele sind Polyglykolether der Formel IV, in der R^{11} für einen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, p für 0 bis 2 und e für Zahlen von 2 bis 7 steht. Bevorzugte Vertreter sind beispielsweise C_{10} - C_{14} -Fettalkohol+1PO+6EO-ether (p = 1, e = 6), C_{12} - C_{18} -Fettalkohol+7EO-ether (p = 0, e = 7) und C_{12} - C_{18} -Fettalkohol+1,2PO+6,4EO-ether (p = 1,2, e = 6,4) sowie deren Mischungen.

Es können auch endgruppenverschlossene C_8 - C_{18} -Alkylalkoholpolyglykolether eingesetzt werden, d. h. Verbindungen in denen die freie OH-Gruppe in der Formel IV verethert ist. Die endgruppenverschlossenen C_8 - C_{18} -Alkylalkoholpolyglykolether können nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Vorzugsweise werden C_8 - C_{18} -Alkylalkoholpolyglykolether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid, umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel IV, in der R^{11} für einen technischen Fettalkoholrest, vorzugsweise $C_{12/14}$ -Kokosalkylrest, p für 0 und e für 5 bis 10 stehen, die mit einer Butylgruppe verschlossen sind.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind weiterhin Alkylpolyglykoside (APG) der Formel V, $R^{12}O[G]_x$, in der R^{12} für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und x für eine Zahl von 1 bis 10 stehen. APG sind nichtionische Tenside und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Die Indexzahl x in der allgemeinen Formel V gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während x in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte x = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidische Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^{12} (Formel V) kann sich von primären Alkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENschen Oxosynthese anfallen. So ist ein bevorzugtes APG das C_8 - C_{10} -Alkylpolyglucosid mit einem DP von 1,5.

Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^{12} aber auch von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

Als weitere nichtionische Tenside können stickstoffhaltende Tenside enthalten sein, z. B. Fettsäurepolyhydroxyamide, beispielsweise Glucamide, und Ethoxylate von Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen. Der Ethoxylierungsgrad dieser Verbindungen liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Bevorzugt sind Ethanolamid-Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen. Zu den besonders geeigneten Verbindungen gehören die Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.

Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $(R^{13})(R^{14})(R^{15})N^+CH_2COO^-$, in der R^{13} einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{14} sowie R^{15} gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C_{10} - C_{18} -Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C_{11} - C_{17} -Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain. Die Mittel enthalten amphotere Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%.

Geeignete Kationtenside sind u. a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel $(R^{16})(R^{17})(R^{18})(R^{19})N^+ X^-$, in

der R¹⁶ bis R¹⁹ für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X⁻ für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkyl-benzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen. Die Mittel enthalten kationische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%. Üblicherweise aber enthalten die erfindungsgemäßen Mittel neben den diquaternären Polysiloxanen keine Kationtenside.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel anionische und nichtionische Tenside nebeneinander, vorzugsweise C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate, C₈-C₁₈-Alkylsulfate, C₈-C₁₈-Alkylethersulfate und/oder Seifen neben C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolethern und/oder Alkylpolyglykosiden, insbesondere C₈-C₁₈-Alkylethersulfate oder C₈-C₁₈-Alkylethersulfate und Seifen neben C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolethern und Alkylpolyglykosiden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel Builder enthalten. Geeignete Builder sind beispielsweise Alkalimetallgluconate, -citrate, -nitrilotriacetate, -carbonate und -bicarbonate, insbesondere Natriumgluconat, -citrat und -nitrilotriacetat sowie Natrium- und Kaliumcarbonat und -bicarbonat, sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid, Ammoniak und Amine, insbesondere Mono- und Triethanolamin, bzw. Mischungen von zwei, drei oder mehr der hier genannten Builder, z. B. Natriumbicarbonat, -hydroxid und -gluconat. Hierzu zählen auch die Salze der Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Weinsäure und Benzolhexacarbonsäure sowie Phosphonate und Phosphate. Die Mittel enthalten Builder in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 14 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,3 bis 7 Gew.-%.

Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Hierzu zählen insbesondere Polymere, Soil-Release-Wirkstoffe, Lösungsmittel (z. B. Ethanol, Isopropanol, Glykolether), Lösungsvermittler, Hydrotrope (z. B. Cumolsulfonat, Octylsulfat, Butylglucosid, Butylglykol), Reinigungsverstärker, Viskositätsregler (z. B. synthetische Polymere wie Polysaccharide, Polyacrylate, in der Natur vorkommenden Polymere und deren Derivate wie Xanthan, weitere Polysaccharide und/oder Gelatine), pH-Regulatoren (z. B. Citronensäure, Alkanolamine oder NaOH), Desinfektionsmittel, Antistatika, Konservierungsmittel, Bleichsysteme, Enzyme, Parfüm, Farb- und Duftstoffe sowie Trübungsmittel oder auch Hautschutzmittel, wie sie in EP-A-522 556 beschrieben sind. Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 12 Gew.-% im Reinigungsmittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu 0,001 Gew.-% und darunter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfsstoffen zwischen 0,01 und 7 Gew.-%, insbesondere 0,1 und 4 Gew.-%.

Bevorzugte Reinigungsverstärker sind beispielsweise Polyethylenglykole wie das Polyethylenglykol Polyox® WSR 205 der Fa. Union Carbide mit einer Molmasse (MW) von 600.000 g/mol, das insbesondere bei Anwesenheit von linearem Alkylbenzolsulfonat im erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt wird.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel kann über einen weiten Bereich variiert werden, bevorzugt ist jedoch ein Bereich von 2,5 bis 12, insbesondere 7 bis 12 und äußerst bevorzugt von 9,5 bis 10,5.

Die erfindungsgemäßen Mittel können durch Aufmischen unmittelbar aus ihren Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels bis zur Blasenfreiheit hergestellt werden.

Beispiele

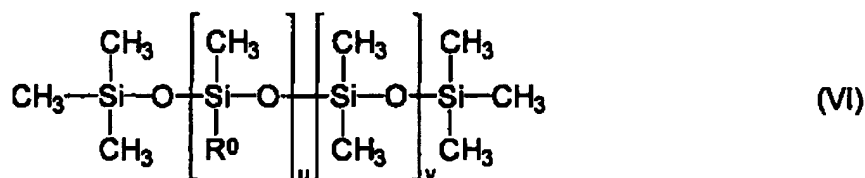
Beispiel 1

Das erfindungsgemäße Mittel E1 und die Vergleichsmittel V1 sowie V2 wurden durch einfaches Zusammenrühren der Komponenten gemäß Tabelle 1 hergestellt und – soweit nachstehend angegeben – Trocknungszeit, Reinigungsvermögen, Schaumvermögen und Klarpunkt der Mittel bestimmt. E1 enthält ein erfindungsgemäßes Silicon, während V1 silicofrei war und V2 ein nicht erfindungsgemäßes modifiziertes Silicon enthält. Sämtliche Mittel hatten einen pH-Wert von 10.

Bei dem im Vergleichsbeispiel V2 eingesetzten Polyethersiloxan Tegopren® 5863 der Th. Goldschmidt AG handelt es sich um ein Copolymer eines Polymethylsiloxans der allgemeinen Formel V1 mit Ethylenoxid-/Propylenoxidsegmenten R⁰.

Tabelle 1

	Zusammensetzung [Gew.-%]	E1	V1	V2
5				
	Tegopren® 6922	1	—	—
	Tegopren® 5863	—	—	1
10	C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol+1,2PO+6,4EO-ether	2	2	2
	C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol+2EO-sulfat-Natrium-Salz	1	1	1
15	C ₁₂₋₁₈ -Kokosfettsäure	0,55	0,55	0,55
	C ₈₋₁₀ -Alkyl-1,5-glucosid	5	5	5
	Natriumhydrogencarbonat	0,42	0,42	0,42
20	Natriumhydroxid	2,2	2,2	2,2
	Natriumgluconat	1,87	1,87	1,87
	Polyethylenglykol Polyox® WSR 205 (MW 600.000)	0,05	0,05	0,05
25	Parfüm	1,1	1,1	1,1
	Wasser	ad 100	ad 100	ad 100
30	Trocknungszeit [min]	4,5	7	7
	Reinigungsvermögen [%]	100	101	—
	Schaumhöhe [cm]	2	3	—
35	Klarpunkt [°C]	-4	6,5	—



Trocknungszeit/Schnelltrockeneffekt

Für die Mittel E1, V1 und V2 die Trocknungszeit wie folgt bestimmt. Hierzu wurden ca. 10 m² große Testflächen eines PVC-Bodens mit einer wässrigen Lösung von 30 ml des jeweiligen Mittels in 5 l Wasser einer Härte von 17°d und einer Temperatur von 40°C mit einem Profireinigungsgerät der Fa. Henkel Ecolab feucht gewischt und nach Beendigung des Wischvorgangs von einem trainierten Panel die Zeit bestimmt, die verstrich, bis jeweils 90% der Gesamtfläche trocken war. Diese Zeit ist als Mittelwert einer jeweiligen 6-fach-Bestimmung (durch 6 trainierte Testpersonen) in den Tabellen als Trocknungszeit in Minuten angegeben.

Die Anwesenheit des diquaternären Poly(dimethylsiloxans) (E1) bewirkte eine erhebliche Verkürzung der Trocknungszeit gegenüber zusatzfreien Rahmenrezeptur (V1) um 36%, während das Polyethersiloxan (V2) keinen derartigen Schnelltrockeneffekt bewirkt.

Deutlich sichtbar war bei E1 auch ein gegenüber V1 und V2 unterschiedliches Aufrißverhalten, was auf eine veränderte dynamische Oberflächenaktivität hindeutet.

Reinigungsvermögen

Das Reinigungsvermögen der Mittel E1 und V1 wurde in unverdünnter Form geprüft.

Die Prüfung der Reinigungswirkung erfolgte – soweit im folgenden nicht anders angegeben – gemäß den Qualitätsnormen für Fußbodenpflege- und -reinigungsmittel des Industrieverbandes Putz- und Pflegemittel e. V. (IPP), Frankfurt/M. (Seifen – Öle – Fette – Wachse 1986, 992, 371–372), d. h. mit jeweils 6 ml unverdünnter Prüfsubstanz und der Anschmutzung 1.

Die Methode beruht darauf, daß ein mit Testschmutz behandelter weißer Schmutzträger unter definierten Bedingungen

mit einem mit dem Prüfgut getränkten Schwamm gewischt und der Reinigungseffekt fotoelektrisch gegen den unbehandelten weißen Schmutzträger gemessen wird.

Als Wischgerät diente ein dem Waschbarkeits- und Scheuerprüfgerät 494 der Erichsen GmbH, D-58675 Hemer-Sundwig, ähnliches Gerät mit einer Führungsschiene aus Messing und einem 820 g schweren Gewichtsaufsatz.

Die Weißgradmessung wurde mit einem Farbdifferenz-Meßgerät Micro-Color der Fa. Dr. Lange, D-40549 Düsseldorf, unter Mittelwertbildung über 21 Meßwerte pro Teststreifen durchgeführt.

Das Reinigungsvermögen wurde jeweils in einer 3-fach-Bestimmung ermittelt und ist relativ zum 100% gesetzten Reinigungsvermögen von V1 in den Tabellen angegeben.

Schaumvermögen

Das Schaumvermögen der Mittel E1 und V1 wurde nach der Pumpmethode bestimmt. Aus einem mit Wasser einer Härte von 16°d und Temperatur von 20°C gefüllten 3-l-Becherglas mit Graduierung wurde mittels einer Tauchpumpe vom Typ 8 der Fa. Haake jeweils exakt 1 l Wasser über ein U-Rohr aus Glas mit einem Innendurchmesser von 6 mm in ein 2-l-Becherglas eines Durchmessers von ca. 14 cm, in dem sich 6 ml des jeweiligen Mittels befanden, gepumpt, wobei sich das offene Ende des U-Rohrs in einem Abstand von 450 mm über der Mitte des Bodens des 2-l-Becherglases befand. Die Höhe des entstandenen Schaumes wurde sofort nach Beendigung des Pumpvorgangs auf 0,5 cm genau gemessen und ist in den Tabellen in cm angegeben.

Klarpunkt

Der Klarpunkt der Mittel E1 und V1 wurde wie folgt bestimmt. Ein Wägegglas wurde etwa zur Hälfte mit ca. 40 g des jeweiligen Mittels gefüllt, verschlossen und über Nacht bei -15°C in einer Kühltruhe gelagert. Anschließend wurde die gefrorene Probe bei Raumtemperatur aufgetaut, wobei die Substanz langsam mit dem Kältethermometer gerührt wurde, so daß möglichst wenig Luftblasen eingearbeitet wurden. Die Temperatur, bei der das Mittel jeweils gerade klar war, ist als Klarpunkt in den Tabellen angegeben.

Das diquaternäre Poly(dimethylsiloxan) bewirkte also nicht nur den erfindungsgemäßen Schnelltrockeneffekt, sondern darüber hinaus bei ausreichendem – durch das Silicon leicht gedämpftem – Schaumvermögen auch eine Verbesserung der Kältestabilität bei unverändert hohem Reinigungsvermögen des erfindungsgemäßen Mittels.

Beispiel 2

Weitere erfindungsgemäße Mittel E2 bis E8 wurden auf der Basis der Zusammensetzung V1 (s. Tabelle 1) mit unterschiedlichem Gehalt verschiedener erfindungsgemäßer diquaternärer Poly(dimethylsiloxane) gemäß Tabelle 2 durch einfaches Zusammenrühren der Komponenten hergestellt. Sämtliche Mittel hatten einen pH-Wert von 10.

Tabelle 2

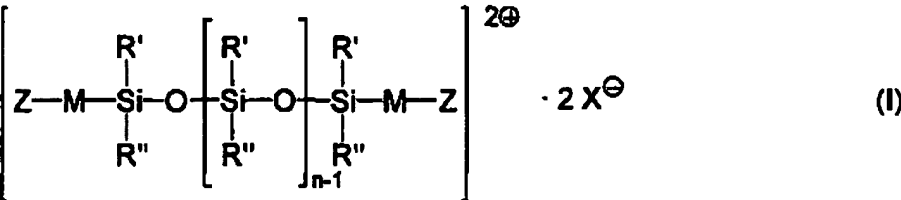
	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Tegopren® 6922 [Gew.-%]	0,75	0,5	0,25	–	–	–	–
Tegopren® 6922 [Gew.-%]	–	–	–	1	0,75	0,5	0,25

Das diquaternäre Poly(dimethylsiloxan) bewirkte auch in den Mitteln E2 bis E8 bei ausreichendem – durch das Silicon teilweise wiederum leicht gedämpftem – Schaumvermögen die zusätzlichen Vorteile einer durchwegs z. T. erheblich verbesserten Kältestabilität bei gleichzeitig teilweise sogar wesentlich gesteigertem Reinigungsvermögen.

Patentansprüche

1. Wäßriges Reinigungsmittel für harte Oberflächen, enthaltend Tensid und diquaternäres Polysiloxan, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf die Gesamtmenge an Tensid und diquaternärem Polysiloxan, mindestens 1 Gew.-% anionisches Tensid enthält.

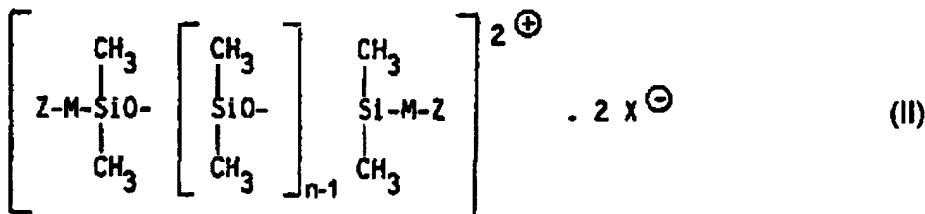
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere diquaternäre Polysiloxane der Formel I,



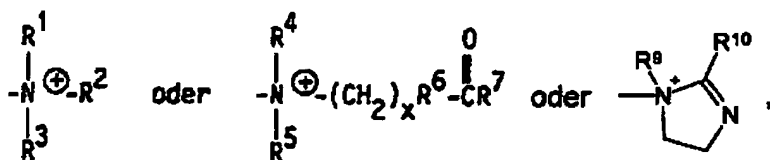
in der Z ein quaterniertes Stickstoffzentrum,

R' und R'' unabhängig voneinander einen C₁₋₄-Alkylrest oder einen Arylrest,
M einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, der vorzugsweise mindestens eine Hydroxygruppe aufweist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome und/oder Gruppen des Typs -C(O)-, -C(O)O- oder -C(O)N- unterbrochen sein kann,
n eine Zahl von 1 bis 201 und
X⁻ ein anorganisches oder organisches Anion repräsentiert,
enthält.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere diquaternäre Poly(dimethylsiloxane) der Formel II,



in der Z den Rest



R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁹, R¹⁰ unabhängig voneinander C₁₋₂₂-Alkyl- oder C₂₋₂₂-Alkylreste ohne oder mit einer oder mehreren Hydroxygruppen oder Reste -CH₂-Aryl, wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste R¹, R², R³ wenigstens 10 Kohlenstoffatome aufweist oder einer der Reste R¹, R², R³ ein Benzylrest ist,

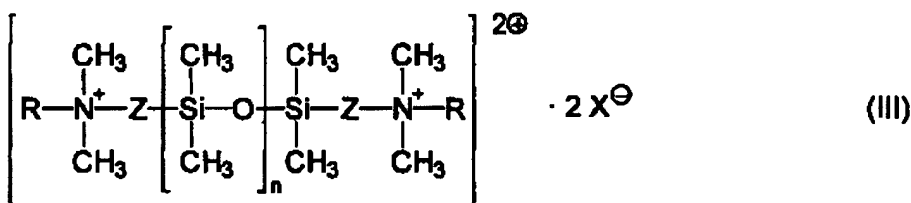
R⁶ ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe -N(R⁸), wobei R⁸ für einen C₁₋₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest oder Wasserstoff steht,

M einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, der vorzugsweise mindestens eine Hydroxygruppe aufweist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome und/oder Gruppen des Typs -C(O)-, -C(O)O- oder -C(O)N- unterbrochen sein kann,

n eine Zahl von 1 bis 201 und

X⁻ ein anorganisches oder organisches Anion repräsentiert,
enthält.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere diquaternäre Poly(dimethylsiloxane) der Formel III,



in der R einen C₆₋₂₂-Alkyl- oder -Alkylrest, insbesondere einen Stearylrest,

M einen Spacer der Formel CH₂CH(OH)CH₂O(CH₂)₃,

n eine Zahl von 1 bis 100, insbesondere 10, 30 oder 50, und

X⁻ ein anorganisches oder organisches Anion, vorzugsweise ein Acetation, repräsentiert,
enthält.

5. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionisches Tensid ein oder mehrere C₈-C₁₈-Alkylsulfate, C₈-C₁₈-Alkyliethersulfate, C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate, C₈-C₁₈-Alkylsulfonate, Seifen oder deren Mischungen, enthält.

6. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtionisches Tensid, bevorzugt aus der Gruppe der C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolether, der Alkylpolyglycoside und deren Mischungen, enthält.

7. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es anionisches und nichtionisches Tensid, vorzugsweise C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate, C₈-C₁₈-Alkylsulfate, C₈-C₁₈-Alkyliethersulfate und/oder Seifen neben C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolethern und/oder Alkylpolyglykosiden, insbesondere C₈-C₁₈-Alkylethersulfate oder C₈-C₁₈-Alkylethersulfate und Seifen neben C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolethern und Alkylpolyglykosiden, enthält.

8. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Builder, bevorzugt aus der Gruppe der Alkalimetallgluconate, -citrate, -nitrilotriacetate, -carbonate und -bicarbonate sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Ammoniak und Amine, insbesondere Mono- und Triethanolamin, bzw. deren Mischungen, enthält.

9. Verwendung von diquaternärem Polysiloxan in einem flüssigen Reinigungsmittel für harte Oberflächen zur Verkürzung der Trocknungszeit der mit dem Reinigungsmittel behandelten Oberfläche.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein diquaternäres Polysiloxan der Formel I, vorzugsweise ein diquaternäres Poly(dimethylsiloxan) der Formel II, insbesondere ein diquaternäres Poly(dimethylsiloxan) der Formel III, verwendet wird.

11. Verfahren zur Verkürzung der Trocknungszeit einer mit einem flüssigen Reinigungsmittel behandelten harten Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche mit einem diquaternäres Polysiloxan enthaltenden flüssigen Reinigungsmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das diquaternäre Polysiloxan ein diquaternäres Polysiloxan der Formel I, vorzugsweise diquaternäres Poly(dimethylsiloxan) der Formel II, insbesondere diquaternäres Poly(dimethylsiloxan) der Formel III, ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -